

amino-cukor kémiai tulajdonságait. Részletes kémiai, tömeg- és MMR-spektroszkópiai vizsgálattal igazoltuk, hogy a risztózamin 2,3,6-tridezoxi-3-amino-L-ribo-hexopiranoz szerkezettel rendelkezik. Bizonyítottuk, hogy a risztózaminból előállított metil-N,O-diacetil-ristozaminid azonos az  $\alpha$ -metil-3-acetamido-4-O-acetil-L-ribo-hexopiranozzal és kloroformos oldatban konformációja 1C.

**Die Struktur und Stereochemie des Ristosamins.**  
R. Bognár, F. Sztaricskai, M. E. Munk und J. Tamás

Es wurden die chemischen Eigenschaften des nach der saueren Hydrolyse des Antibiotikums Ristomycin isolierten neuen Desoxyaminosuckers

untersucht. Durch eingehende chemische, massenspektrometrische und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen wurde es bestätigt, daß das Ristosamin die Struktur der 2,3,6-Tridezoxi-3-amino-L-ribo-hexopyranose hat. Es wurde bewiesen, daß das aus Ristosamin hergestellte Methyl-N,O-diacetyl-ristosaminid mit der  $\alpha$ -Methyl-3-acetamido-4-O-acetyl-L-ribo-hexopyranose identisch ist und in Chloroform-Lösung die Konformation 1C (L) besitzt.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke és Magyar Tudományos Akadémia Antibiotikum-Kémia Tanszéki Kutatócsoportja.  
Érkezett: 1974. II. 25.

## Platinán kialakított jódmonoréteg elektrondonor oldószerekben végbemenő deszorpciójának kinetikájáról

TÓTH GÉZA

Korábbi munkáinkban rámutattunk arra, hogy a nemesfémeken kialakított monorétegek és a monoréteget alkotó elem ionjait, vegyületeit tartalmazó oldat között lejátszódó izotópcseré kinetikáját lg—lg rendszerben linearizálható cserehányad—idő összefüggés írja le. Ilyen cserekinetika figyelhető meg a platinán kialakított ezüstmonoréteg/ezüstion<sup>1</sup>, valamint a jódmonoréteg/alkil-jodid rendszerben is<sup>2-4</sup>. Mivel a cserét az említett rendszerekben nem diffúziókontrolláltak találtuk, a lg-lin rendszerben linearizálható McKay-egyenletről talált eltérést a monoréteget hordozó platinafelület energetikai inhomogenitására vezetjük vissza. Energetikai inhomogenitás alatt esetünkben a monoréteg atomjai és a hordozó fém felületi atomjai közötti kötés erősségének a felületi helyek elfoglalt, illetve lecserelődött hányada szerinti változását értjük.

A heterogén cserefolyamatok sebességi állandójának és aktiválási energiájának számítását az energetikai inhomogenitás annyiban teszi bonyolulttá, amennyiben minden monoenergetikusnak tekinthető *i*-edik felületi helycsoportra külön sebességi állandót ( $k_i$ ) és aktiválási energiát ( $E_i^\ddagger$ ) kell figyelembe vennünk. Nyilvánvaló, hogy adott heterogén cserefolyamat kinetikai jellemzéséhez a fenti értékek sokasága közül ki kell választanunk — valamilyen megfontolás alapján — egyetlen  $k$  és  $E^\ddagger$  értéket.

Jelen munkában célul tűztük ki, hogy a platinán kialakított jódmonoréteg elektrondonor oldószerekben bekövetkező deszorpciójának kinetikáját leíró összefüggésből a deszorpcióra jellemző

aktiválási energiát határozhatunk meg.\* A jódmonoréteg deszorpcióját úgy valósítottuk meg, hogy a monoréteget hordozó platinát elektrondonor oldószerekkel hoztuk érintkezésbe: ekkor a monorétegben jelenlevő elektronakceptor jód töltésátviteli komplex képződése eredményeképpen deszorbeálódik. A deszorpció megvalósításának számításba vehető lehetőségei közül azért esett választásunk elektrondonor oldószerekre, mert ezek megfelelő kiválasztásával igen nagy deszorpciósebesség-intervallumot tudtunk vizsgálni.

### A kísérleti módszer

A jód-131-gyel jelzett jódmonoréteget 0,6 mm átmérőjű platina huzalon, az egyik korábbi közleményünkben leírtak szerint alakítottuk ki<sup>2</sup>. Annak érdekében, hogy a monoréteg telítettségét azonos érteken tartsuk, a jódadszorpciót egységesen  $8 \cdot 10^{-7}$  mól dm<sup>-3</sup> koncentrációjú jód-131-gyel jelzett jodidoldatból hagytuk végbemenni.

Az ionosan adszorbeált, valamint az adheráló rétegben jelenlevő jód eltávolítása után a monoréteget hordozó platinát szárítottuk, majd az 1. ábrán bemutatott készülék U alakú részében vittük. Ez utóbbi egy NaI(Tl) szcintillációs kristály üregébe nyúlt be, a megfelelő oldószert az U alakú üvegcsőben folyamatosan áramoltattuk át az 1 tartály irányából a 3 üvegcsap felé. Az 1 tartályban elhelyezkedő hőcserélő segítségével állítottuk be az oldószert hőmérsékletét a kívánt értékre.

A jódmonorétegben jelenlevő jód-131  $\gamma$ -aktivitását a mérési geometria változtatása nélkül határoztuk meg adott időközökben, s ezen értékeket a zérus időponthoz tartozó

\* Az izotópcseré-kinetikában használatos (1 — F) helyett az azzal analóg (1 — D) jelölést alkalmaztuk a deszorpció mértékének kifejezésére :

$$(1 - D) = \frac{a_t}{a_0}$$

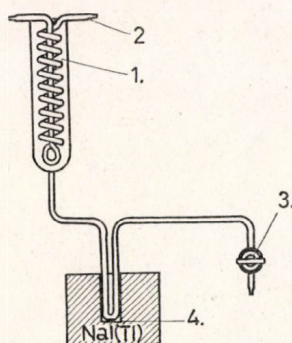
ahol  $a_t$  és  $a_0$  a monorétegben  $t$ , illetve zérus időpontban jelenlevő nyomjelző aktivitását jelenti.

<sup>1</sup> J. Miller: Isotopenpraxis, 6. 400. 1970.

<sup>2</sup> Tóth G. és Miller J.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 282. 1972.

<sup>3</sup> Tóth G. és Miller J.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 523. 1972.

<sup>4</sup> G. Tóth: Radiochimica Acta, 19. 62. 1973.



1. ábra

A deszorpció sebességének mérésére használt berendezés: 1 a kísérleti oldat, 2 hőcserélő spirál, 3 üvegcsap, 4 platina adszorbens

aktivitásértékkel osztva kaptuk meg az adott időpontra jellemző deszorpcióhányadot:

$$(1 - D) = \frac{a_t}{a_0}$$

A vizsgált elektrondonor oldószerek és az elemi jód között kialakuló töltésátviteli komplexek móltörtökkel kifejezett stabilitási állandóit, valamint a komplex képződésére jellemző szabadentalpia-értékeket az 1. táblázatban tüntettük fel.

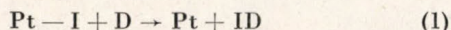
1. táblázat

Oldószer	$K_x$ (25 °C) <sup>a</sup>	$-\Delta G^\circ$ , kcal/mól
<i>n</i> -Heptán	0	—
Aceton	4,6	0,92
Etiléter	4,8	0,94
<i>N,N'</i> -Dimetil-anilin	127	2,92
Piridin	2110	4,4
<i>n</i> -Butil-amin	8380	5,3
Piperidin	64100	6,4

A *n*-heptánt csupán összehasonlításként vettük be az 1. táblázatba, mint a jóddal töltésátviteli komplexet nem képező szolvens. Itt szeretnénk megjegyezni azt is, hogy az *N,N'*-dimetil-anilin kivételével, amely ( $\pi$ ,  $\delta$ ) típusú komplexet képez, az összes többi szolvens ( $n$ ,  $\delta$ ) típusú komplex létrejöttéhez vezet.

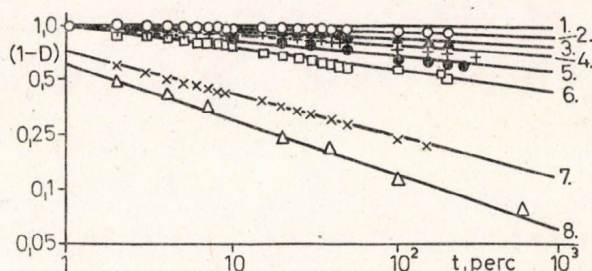
### Kísérleti eredmények

A deszorpció időfüggését a vizsgált oldószerekre a 2. ábrán mutatjuk be. A kísérleti eredmények szerint a



bruttó egyenlettel jellemzett deszorpció folyamat kinetikája  $\lg - \lg$  rendszerben linearizálható  $(1 - D)$  vs.  $t$  összefüggéssel írható le. Az (1) egyenletben Pt-I a platinán kialakított jódmonoréteget, D az elektrondonor oldószert, ID pedig a deszorpció eredményeképpen kialakuló töltésátviteli komplexet jelenti.

A 2. ábrán feltüntetett kísérleti eredmények értékelése céljából az iránytangensek abszolút értékének reciprokát az abszolút hőmérséklet reciproka függvényében a 4. ábrán tüntettük fel, míg az iránytangensek abszolút értékeinek logaritmusát a reciprok abszolút hőmérséklet függvényében a 3. ábra szemlélteti.



2. ábra

Az  $(1 - D)$  deszorpcióhányad időfüggése. 1. *n*-Heptán, 2. dietil-éter, 3. aceton, 4. *N,N'*-dimetil-anilin, 5. etanol, 6. piridin, 7. *n*-butil-amin, 8. piperidin

### A kísérleti eredmények értékelése

A 2. ábrán bemutatott eredmények szerint a jódmonoréteg elektrondonor oldószerekben bekövetkező deszorpciójának kinetikája — hasonlóan a jódmonoréteg és jódvegyületek között végbemenő izotópcseréhez —  $\lg - \lg$  rendszerben linearizálható  $(1 - D)$  vs.  $t$  összefüggéssel írható le. A hasonlóságból arra következtettünk, hogy a deszorpció kinetikája csakúgy, mint az izotópcseré kinetikája, a monoréteget hordozó felület energetikai inhomogenitását tükrözi. Mivel jelen munka célja elsősorban az volt, hogy a kísérletileg meghatározott kinetikából a deszorpcióra jellemző aktiválási energiát és sebességi állandót határozzunk meg, szükségesnek tartjuk értékelés céljából röviden összegezni és összehasonlítani azon eredményeket, amelyeket korábban a cserekinetikát leíró  $\lg (1 - F)$  vs.  $\lg t$  függvény paraméterei (iránytangens és tengelymetszet), valamint az aktiválási energia és sebességi állandó közötti kapcsolatra két különböző megfontolás alapján kaptunk. Szeretnénk megjegyezni, hogy a szilárd felület energetikai inhomogenitása miatt a valóságban igen nagy számú aktiválási energiát és sebességi állandót kellene figyelembe vennünk, ezek közül összehasonlító értéként ki kell választanunk, valamilyen megfontolás alapján egy-egyét.

a) Korábbi közleményeinkben az izotópcserékinetika elemzésénél abból indultunk ki, hogy a monoréteget hordozó szilárd felület energetikailag inhomogén, a felület képzeletben monoenergetikus rekeszekre osztható, s az egyes monoenergetikus rekeszekben a cserefolyamat kinetikája a McKay-egyenlettel írható le<sup>2, 4</sup>.

Félreértések elkerülése végett meg kell jegyeznünk, hogy heterogén cserefolyamatok esetére a McKay-egyenlet eredeti alakjában, amely térfogatkoncentrációkat tartalmaz, természetesen nem alkalmazható. Olyan esetben, amikor a cserefolyamat a szilárd fázis legkülső atomrétegére korlátozódik, a cserehányad időfüggését — energetikailag homogénnek feltételezett szilárd felület esetében — a

$$\ln (1 - F) = - \frac{a + b}{a b} R t \quad (2)$$

egyenlet fejezi ki, amelyben  $a$  és  $b$  a csereképes komponens mennyiségét jelenti a felületen, illetve az oldatban,  $R$  pedig a reakciósebesség. Mivel  $R$  dimenziója grammatom  $s^{-1}$ , így annak értéke csak rögzített térfogat és felület mellett jellemzi a cserefolyamatot.

A reakciósebességet grammatom  $s^{-1} \text{ cm}^{-2}$ -ben megadva ( $R_F$ ) általánosabb érvényű sebességhez jutunk, ez esetben azonban a (2) egyenlet jobb oldalát meg kell szoroznunk a szilárd fázis felületével. Figyelembe véve, hogy a gyakorlatban megvalósítható heterogén csere-folyamatok esetében  $a \ll b$ , azaz a szilárd fázis felületén kialakított monorétegben foglalt anyagmennyiség sokkal kisebb a folyadékfázisban jelenlevő csereképes komponens mennyiségénél, a (2) egyenlet a következőképpen egyszerűsödik:

$$\ln(1-F) = -\frac{1}{a} R_F Ft = -\frac{1}{[A]} R_F t \quad (2a)$$

ahol  $[A]$  a felületi koncentráció,  $\text{mól/cm}^2$ . (2a) megegyezik a <sup>2</sup>-ben szereplő (15a) egyenlettel.

Hasonlóan a Roginszki-közelítéshez<sup>6</sup>, a csere-folyamatról olyan képet alkottunk, mintha az a legkisebb aktiválási energiát igénylő felületi helyeken indulna meg, s fokozatosan terjedne át a mind nagyobb aktiválásienergia-igényű helyekre. Ennek tulajdonítottuk azt, hogy a csere sebesség időben csökken. Azon önkényes feltételt, amely szerint a csere sebességi állandója a csereidővel fordítva arányos:

$$k_t = k_{\max} \cdot \frac{1}{t} \quad (3)$$

a (2a) egyenlet differenciális alakjába behelyettesítve s a változókat szétválasztva a következő,  $\lg-\lg$  rendszerben linearizálható összefüggéshez jutottunk:

$$\ln(1-F) = -\frac{1}{[A]} k_{\max} \cdot \ln t + \ln(1-F)_{t=1} \quad (4)$$

Kimutattuk, hogy a (4) egyenlet a Freundlich-típusú energetikai inhomogenitást leíró

$$E_i^\ddagger = E_0^\ddagger - \Omega \ln(1-F)_i \quad (5)$$

egyenlettel van összhangban, amelyben  $E_i^\ddagger$  az  $(1-F)$  cserehányad 1 és 0 között történő változtatásával képzeletben infinitezimálisan kicsiny, egyenlő nagyságú rekeszekre osztott felületen az  $i$ -edik rekeszhez tartozó aktiválási energiát jelenti,  $E_0^\ddagger$  és  $\Omega$  pedig energiajellegű állandók. A (4) egyenlet  $\ln t$  szerinti differenciálásával jutottunk a

$$\frac{d \ln(1-F)}{d \ln t} = \gamma = -\frac{1}{[A]} k_{\max} \quad (6)$$

összefüggéshez, amely szerint a  $\ln(1-F)$  vs.  $\ln t$  függvények iránytangensei abszolút értékének logaritmusai a  $k_{\max}$ -ban az Arrhenius-egyenlet szerint bennefoglalt  $E_{\min}^\ddagger$  aktiválási energiával a következő kapcsolatban áll:

$$\frac{d \ln |\gamma|}{d (1/T)} = \frac{E_{\min}^\ddagger}{R} \quad (7)$$

b) Mivel a (4) és (7) egyenlethez vezető megfontolások közvetlenül nem igazolható feltevéseket és egyszerűsítéseket tartalmaznak, számítógépes

<sup>5</sup> G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer Verlag, Berlin, 1961.

<sup>6</sup> S. S. Roginski: Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen. Berlin, 1958.

eljárással megvizsgáltuk azt a kérdést, hogy valamely, Freundlich-típusú energetikai inhomogenitással jellemezhető felületen lejátszódó izotópcseré kinetikája leírható-e  $\lg-\lg$  rendszerben lineáris  $(1-F)$  vs.  $t$  összefüggéssel, s ha igen, a lineáris szakaszok iránytangense és a  $t=1$  időponthoz tartozó tengelymetszet hogyan függ össze az (5) egyenlet állandóival<sup>7, 8</sup>.

A számítógépes program lényegében abból áll, hogy a szilárd felület képzeletben  $n$  számú monoenergetikus rekeszre történő osztása után kapott  $n$  számú elsőrendű egyenletet szummáztunk

$$(1-F) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} (1-F)_i = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{n} e^{-k_i t} \quad (8)$$

s az így kapott  $\ln(1-F)$  értékeket ábrázoltuk  $\ln$  függvényében.

Az  $n$  számú monoenergetikus rekeszhez az\*

$$E_i^\ddagger = E_0^\ddagger - \Omega \ln \left(1 - \frac{i}{n}\right) \quad (5a)$$

egyenlet szerint rendeltünk aktiválási energiát. Az (5a) egyenlet és az Arrhenius-egyenlet összevetéséből kaptuk a sebességi állandók eloszlását leíró

$$k_i = k_0 \left(1 - \frac{i}{n}\right)^{\frac{\Omega}{RT}} \quad (9)$$

összefüggést, amelynek a (8) egyenletrendszerbe történő behelyettesítésével adódott a számítógéppel megoldott

$$(1-F) = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{i=n-1} e^{-k_0 \left(1 - \frac{i}{n}\right)^{\frac{\Omega}{RT}}} \quad (10)$$

összefüggés, amelyet  $n=100$  esetre, azaz száz képzeletben képezett monoenergetikus rekesz esetére oldottunk meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a  $\ln(1-F)$  vs.  $\ln t$  függvények lineáris szakaszai a

$$\ln(1-F) = -\frac{RT}{\Omega} (\ln t + \ln k_0) \quad (11)$$

egyenlettel írhatóak le.

\*  $\Omega$  egyrészt az (5) és az (5a) egyenlet energiajellegű állandója, másrészt pedig a növekvő aktiválási energia szerint rendezett monoenergetikus rekeszek közül a rekeszek teljes számának 63%-ánál elhelyezkedő rekeszhez tartozó aktiválási energiát is jelenti. Ez könnyen belátható, ha megmondjuk, hogy az  $n$  számú rekesz között kell léteznie egy olyan-  
nak, amelyre jó közelítéssel fennáll az

$$\frac{1}{\left(1 - \frac{i}{n}\right)} \approx 2,71 \approx e$$

egyenlőség. Erre a rekeszre, amelynek sorszámát jelöljük  $i_e$ -vel, a sebességi állandó a

$$k_{i_e} = k_0 e^{-\frac{\Omega}{RT}}$$

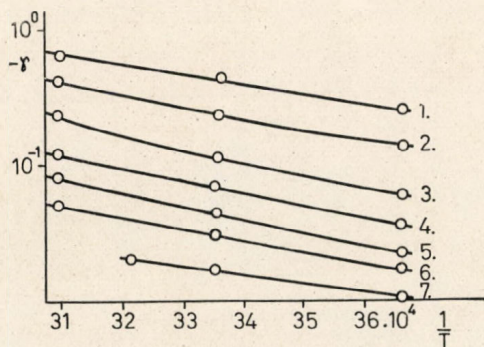
összefüggéssel adható meg.  $\Omega$  tehát az  $i=0$  és az  $i=i_e$  rekeszekhez tartozó aktiválási energiák különbsége.

<sup>7</sup> G. Tóth and F. Galina: Radiochemical and Radioanalytical Letters, 17. 261. 1974.

<sup>8</sup> G. Tóth and F. Galina: Periodica Polytechnica, Chem. Eng., megjelenés alatt.

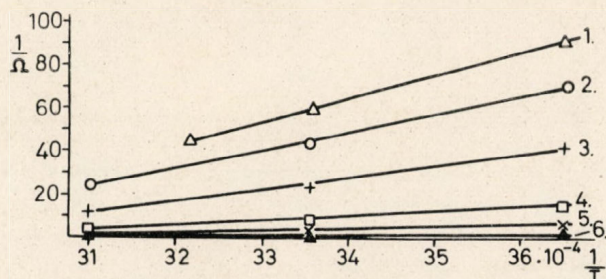
Az eltérő megfontolások alapján kapott (4) és (11) egyenletek elsősorban annyiban különböznek egymástól, amennyiben az első esetben a  $\ln(1-D)$  vs.  $t$  egyenesek iránytangense  $k_{\max}$ -mal, azaz a legkisebb aktiválási energiát igénylő felületi helyekhez tartozó sebességi állandóval arányos, míg a második esetben az iránytangens abszolút értéke  $\frac{RT}{\Omega}$ -val egyenlő.

A kísérleti eredményeknek a (4), illetve az ebből következő (7) egyenlet szerint történő értékelése (3. ábra) arra mutat, hogy a töltésátviteli komplex képződése által bekövetkező deszorpció aktiválási energiája közel azonos a vizsgált oldószerekre. Ez kitűnik akkor, ha figyelembe vesszük, hogy a 3. ábrán bemutatott  $\ln|\gamma|$  vs.  $1/T$  összefüggések közel azonos iránytangensű egyenesek. A kísérleti eredményeknek a (11) egyenlet szerint történő ábrázolása (4. ábra) ezzel szemben a különböző oldószerekkel képződő töltésátviteli komplexek stabilitási állandója, illetve képződési szabadentalpiája növekedésével csökkenő aktiválási energiához vezet.



3. ábra

A 2. ábrán feltüntetett eredményekből számított  $\ln(-\gamma)$  vs.  $1/T$  összefüggés. 1. Piperidin, 2. *n*-butil-amin, 3. piridin, 4. etanol, 5. *N,N'*-dimetil-anilin, 6. acetone, 7. dietil-éter



4. ábra

A 2. ábra adataiból számolt  $1/\Omega$  vs.  $1/T$  összefüggés. 1. Dietil-éter, 2. acetone, 3. *N,N'*-dimetil-anilin, 4. piridin, 5. butil-amin-, 6. piperidin

Amikor a kísérleti eredményeknek a fentebb vázolt kétféle értékelési módjának helytállóságát kívánjuk megítélni, nem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy az a) alatt kifejtett gondolatmenet a cserefolyamat jelentős mértékű egyszerűsítésére épül, pl. arra, hogy adott időpontban csupán egyetlen monoenergetikus rekeszen lejátszódó cse-

refolyamatot vesz figyelembe. Ezzel szemben a b) alatt ismertetett, a (11) egyenletet eredményező számítógépes eljárás az összes monoenergetikus rekeszen egyidejűleg lejátszódó cserefolyamatnak a cserehányad csökkenésére gyakorolt hatását figyelembe veszi.

A (11) egyenlet helytállósága mellett szól az is, hogy ezen egyenlet szerint a töltésátviteli komplex képződéséhez vezető deszorpció aktiválási energiája annál kisebb, minél nagyobb az adott komplex stabilitási állandója. Ezt az összefüggést úgy értelmezhetjük, hogy a platinafelületen kialakított elektronakceptor jódmonoréteg és az elektrondonor oldószer között keletkező Pt-I...D átmeneti komplex annál nagyobb valószínűséggel bomlik meg a Pt-I kötésnél, minél nagyobb az ID komplex stabilitása, illetve az ID komplex képződési szabadentalpiája.

A fentebb elmondottak miatt reálisabbnak tartjuk a kísérleti eredményeknek a (11) egyenlet szerint történő értékelését; a (11) egyenlet szerint számított  $\Omega$  aktiválásienergia-értékeket a 2. táblázatban tüntettük fel a töltésátviteli komplex képződési szabadentalpiájával egyetemben.

2. táblázat

Oldószer	$\frac{1}{\Omega}$ (25 °C)	$\Omega$ , kcal/mól	$-\Delta G^\circ$ , kcal/mól <sup>5</sup>
Dietil-éter	60	36	0,94
Aceton	43	26	0,92
<i>N,N'</i> -Dimetil-anilin	23	14	2,92
Piridin	9	5,4	4,4
<i>n</i> -Butilamin	4,3	2,6	5,3
Piperidin	3,3	2,0	6,4

Véleményünk szerint a b) alatt kifejtett módszerrel kapott (11) egyenlet alkalmas arra, hogy heterogén folyamatok esetében a folyamatra jellemző, az  $i_c$ -edik monoenergetikus rekeszhez tartozó aktiválási energiát számíthassuk s ezen aktiválási energiát használjuk összehasonlító értéként. A (11) egyenlet érvényességi korlátainak meghatározásához természetesen más rendszerekben lejátszódó heterogén folyamatok kinetikájának elemzése szükséges.

### Összefoglalás

Munkánkban a platina felületén kialakított jódmonoréteg és elektrondonor oldószerek kölcsönhatására vonatkozó eredményeket ismertettünk. A kölcsönhatás eredménye egyrészt a kemisorbeált jód deszorpciója, másrészt a deszorbeált jód és a szolvens között töltésátviteli komplex keletkezése.

A kísérleti eredmények szerint a deszorpcióhányad időfüggését  $\lg-\lg$  rendszerben linearizálható összefüggés írja le, a deszorpcióra, illetve a töltésátviteli komplex keletkezésére jellemző aktiválási energia ( $\Omega$ ) a keletkező komplex stabilitási állandójának növekedésével csökken.

## On the desorption kinetics of iodine monolayer on platinum in electron donor solvents. G. Tóth

A linear  $\lg(1-D)$  vs.  $\lg t$  relationship was found for the desorption of iodine monolayer in different electron donor solvents. This time dependence of the desorption fraction was attributed to the energetic non-uniformity of the platinum surface

carrying the iodine monolayer. The activation energy of the desorption, resulting in the formation of a CT complex between iodine and solvent, was calculated from the slope of the  $\lg(1-D)$  vs.  $\lg t$  straight lines.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete.

Érkezett: 1974. II. 25.

## Co(II)-1,10-fenantrolin-komplexek szerkezetéről

SZARVAS PÁL és LANTOS JÁNOSNÉ

Az átmenetifémek 1,10-fenantrolin-komplexei szerkezetéről számos közlemény jelent meg<sup>1, 2</sup>.

A Co(II)-1,10-fenantrolin különböző összetételű komplexei körében végzett vezetőképességi, termomodivatográfiai, tömegspektrometriás és infravörös spektroszkópiai vizsgálataink eredményei újabb adatokat szolgáltatnak e vegyületcsoport szerkezetének értelmezéséhez.

Az 1,10-fenantrolin — mint ismeretes — két koordinációs helyű ligandum, átmenetifém-ionokkal igen stabilis kelátkomplexeket alkot. Két különböző vegyületcsoportot állítottunk elő és vizsgáltunk meg a fent említett módszerekkel. Az 1-gyel jelzett összetételű vegyületeket Pfeiffer kísérletei alapján<sup>1</sup>, a csillaggal jelzett összetételű vegyületeket Pfeiffer módszerétől eltérően, saját kísérleteink alapján állítottuk elő.

1.  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , M: Co(II); L: 1,10-fenantrolin; X:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ .

2.  $\text{ML}_2\text{X}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}^*$ , M: Co(II); L: 1,10-fenantrolin; X:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

Az első csoportba tartozó vegyületek sárga színűek, a másodikba tartozók pirosak, illetve a rodanidkomplex rózsaszínes vörös. A két csoportba tartozó vegyületek közötti feltűnő színelkülönbség a szerkezetük közötti különbségre utal.

Már Pfeiffer<sup>1</sup> és munkatársai feltételezték egyszerű analitikai kísérleti eredményeik alapján, hogy az általuk előállított  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  összetételű komplexben — L = 1,10-fenantrolin — a klorid a Co-ionhoz koordinálódik. Vezetőképességi vizsgálataink, amelyeket a  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2$  és  $\text{CoL}_2\text{Br}_2$   $1 \cdot 10^{-3}$  mól/dm<sup>3</sup> koncentrációjú etilén-kloridos oldataiban végeztük, Pfeiffer<sup>1</sup> korábbi feltételezését támasztják alá.

Az 1. táblázatban feltüntetett moláris vezetőképességi értékek egyértelműen bizonyítják, hogy az etilén-kloridban feloldott komplexek nemelektrolitok, tehát a halogenidek a belső koordinációs szférában a fémionhoz koordinálódnak. A komplexek szimmetriája  $\text{O}_h$  szimmetria, amit a szilárd minták mágnesesszuszeptibilitás-értékeiből számított  $\mu_{\text{eff}}$ -értékek is bizonyítanak.

A  $\text{CoL}_3\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  és a  $\text{CoL}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  komplexek vizes oldatainak molvetetőképességi értékei-

1. táblázat

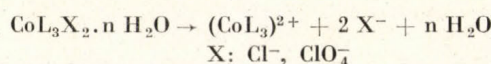
Co(II)-1,10-fenantrolin-komplexek színe, mágnesesmomentum- és moláris vezetőképesség-értékei

Komplex	Szín	$\mu_{\text{eff}}$ *, B. M.	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mól}^{-1}$
$\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	vörös	5,02	1,15 (etilén-kloridban)
$\text{CoL}_2\text{Br}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	vörös	5,11	3,62 (etilén-kloridban)
$\text{CoL}_2\text{I}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	vörös	5,09	—
$\text{CoL}_3\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	okkersárga	4,93	265 (vízben)
$\text{CoL}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	okkersárga	4,86	227 (vízben)

\* A komplexek mágneses szuszceptibilitását 20,1 °C-on Gouy-féle módszerrel mértük s az ismert összefüggés  $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \sqrt{X_M^{\text{korrt}}} \cdot T$  alapján számoltunk.

ből és a szilárd minták  $\mu_{\text{eff}}$  értékeiből a  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  összetételű komplexek szerkezetére szintén következtethetünk.

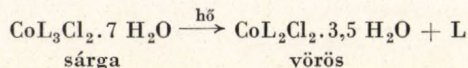
Az 1. táblázatban feltüntetett moláris vezetőképességi értékek alapján az alábbi disszociációs folyamatra gondolhatunk:



A  $\mu_{\text{eff}}$  értékei alapján a  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  komplex-típus az oktaéderez komplexek közé sorolható.

### A $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ halogenidkomplexek termomodivatográfiai és tömegspektrométeres vizsgálata

A  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  összetételű klorid-, bromid- és jodidkomplexek színe hő hatására irreverzibilis reakcióban vörösre változik. Pfeiffer<sup>1</sup> és munkatársai a  $\text{CoL}_3\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  kloroformos szuszpenziójának hő hatására történő bomlását vizsgálták és azt tapasztalták, hogy a következő folyamat megy végbe:



L = 1,10-fenantrolin

A bomlási mechanizmus részletesebb tanulmányozása céljából az irodalomból ismert eljárás

<sup>1</sup> P. Pfeiffer und Br. Werdelmann: Z. anorg. Chem., 261. 197. 1950.

<sup>2</sup> A. A. Schilt and R. C. Taylor: J. Inorg. Nucl. Chem., 9. 211. 1959.